

LOW THERMAL EXPANSION CERAMICS AND FILLING MATERIAL FOR SEALING SEMICONDUCTOR**Publication number:** JP2208256 (A)**Publication date:** 1990-08-17**Inventor(s):** FUSHII YASUTO; OTAGURO KENJI; CHIBA TAKASHI**Applicant(s):** DENKI KAGAKU KOGYO KK**Classification:**

- International: C04B35/18; C03C10/00; C03C10/06; C03C10/14; C08K3/22; C09K3/10; H01L23/29; H01L23/31; C04B35/18; C03C10/00; C08K3/00; C09K3/10; H01L23/28; (IPC1-7): C03C10/06; C03C10/14; C04B35/18; C08K3/22; C09K3/10; H01L23/29; H01L23/31

- European: C03C10/00E

Application number: JP19890027587 19890208**Priority number(s):** JP19890027587 19890208**Abstract of JP 2208256 (A)**

PURPOSE: To obtain a ceramics having a large negative expansion coefficient and being free from a nucleating agent by using as components, a specific ZnO-Al₂O₃-SiO₂ crystallized glass whose main crystal phase is beta-quartz solid solution or zinc petalite solid solution. **CONSTITUTION:** The subject ceramics is a ZnO-Al₂O₃-SiO₂ crystallized glass whose main crystal phase is beta-quartz solid solution or zinc petalite solid solution and free from nucleating agent with less than -0.5X10⁻⁶/deg.C thermal expansion coefficient in the temperature range from room temperature to 300 deg.C. The proportion of the beta-quartz solid solution or zinc petalite solution in the main crystalline phase is preferably more than 70% and the other sub-phase is preferably less than 30%, particularly preferably less than 15%. The glass phase is preferably less than 40%, particularly less than 20%. The ceramics of low expansion coefficient is useful as a filler for semiconductor sealant.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 公開特許公報(A) 平2-208256

⑫ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月17日

C 04 B 35/18
C 03 C 10/06
10/14
C 08 K 3/22
C 09 K 3/10
H 01 L 23/29
23/31

K A E

Z 8924-4G
6570-4G
6570-4G
6770-4J
7043-4H

6412-5F H 01 L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 低熱膨張性セラミックス及びそれを用いた半導体封止材用充填材

⑮ 特 願 平1-27587

⑯ 出 願 平1(1989)2月8日

⑰ 発 明 者 伏 井 康 人 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑱ 発 明 者 太 田 黒 健 次 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑲ 発 明 者 千 葉 尚 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑳ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称

低熱膨張性セラミックス及びそれを用いた半導体封止材用充填材

2. 特許請求の範囲

(1) 主結晶相が β -石英固溶体及び/又は亜鉛ベタライト固溶体である $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラスであつて、核形成剤は含まず室温〜300℃の熱膨張係数が $-0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 未満であることを特徴とする低熱膨張性セラミックス。

(2) 請求項1記載の低熱膨張性セラミックスの粉末を含んで成ることを特徴とする半導体封止材用充填材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、大きな負の熱膨張係数を持つ低熱膨張性セラミックスとそれを用いた半導体封止材用充填材に関する。

(従来の技術)

低熱膨張性セラミックスとは、約 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$

よりも小さい熱膨張係数を持つ材料を指すものであり、耐熱衝撃性や耐スパーリング性、熱的な寸法安定性などに優れている。石英ガラスは、 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 程度の非常に小さな熱膨張係数を持ち高純度品が比較的容易に得られることから電子材料に用いられている。

しかしながら、接合、封着、封止などに用いられる各種充填材分野などにおいては、基材との熱膨張係数を適合させ、熱応力の発生を防止するため、石英ガラスよりも更に小さい熱膨張係数を持つ充填材が望まれている。これに該当する材料としては次のようなものが知られている。

1) $SiO-TiO_2$ ガラス

2) $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラス

3) $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラス

1) は、実用的には CVD 法で作られ、大口径の天体望遠鏡のレンズなど、非常に限られた用途にのみ使用されている。

2) は、大きな負の熱膨張係数を持つ材料であるが、リチウムを多量に含むため、使用中にリチ

ウムイオンが拡散、溶出等をし、しばしばイオン性の不純物の汚染の原因となる。そこで、実用的には、 Li_2O の一部を Na_2O 、 MgO 、 ZnO などに置き換えられているが、本質的な問題の解決策とはなっていない。

5) は、2) に比べてイオン性不純物は主じにくい、 $-0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より小さい熱膨張係数は得られない(米国特許第 3,681,097 号明細書、特開昭 50-185155 号公報)。例故なら、この系では、2) でもそうであるが、 ZrO_2 や貴金属類の核形成剤が併用されているからである。しかも ZrO_2 はこの系の溶融物にはほとんど溶解しないため、均一分散が難しく溶融温度が上がってしまうという問題がある。貴金属類は高価であり微量の添加であるため均一分散は更に難しい。長時間の溶融は成分の均一化には効果があるが、この系においては、 ZnO が昇華しやすい成分であるため好ましくはない。

更に2)、3)の結晶化ガラスは、加熱、再結晶化の際に、加熱温度や昇温速度の影響を受け易く、

(3)

清であることを特徴とする低熱膨張性セラミックス。

2. 請求項1記載の低熱膨張性セラミックスの粉末を含んで成ることを特徴とする半導体封止材用充填材。

以下、さらに詳しく本発明を説明する。

本発明に係る主結晶相が β -石英固溶体及び/又は亜鉛ペタライト固溶体である $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスは、負の熱膨張係数とするための前提条件であり、その製法については前掲の刊行物に記載されている。

すなわち、米国特許第 3,681,097 号明細書には、 ZrO_2 及び/又は貴金属を核形成剤とする $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系内の組成をもつ結晶化ガラス物品の製造が記載されている。この場合、亜鉛ペタライト固溶体及び/又は β -石英固溶体が主たる結晶相を構成する。この刊行物には、結晶がX線回折像で調べるとペタライト($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)の示すそれとよく似ているので、亜鉛ペタライトと呼ばれることが説明されている。また、

(5)

非常に厳密な組成制御が必要になるためコストアップにもつながる。

以上のように、従来の低熱膨張性セラミックスでは電子材料などに求められる厳しい要求に十分な対応がとれず今後の展開に重要な問題となっている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、大きな負の熱膨張係数を持ち、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素更には高価な貴金属元素や ZrO_2 等の核形成剤を本質的に含まない $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系セラミックスを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、以下を要旨とする低熱膨張性セラミックス及びそれを用いた半導体封止材用充填材である。

1. 主結晶相が β -石英固溶体及び/又は亜鉛ペタライト固溶体である $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスであつて、核形成剤は含まず室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数が $-0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

(4)

特開昭 50-132017 号公報には、 AgCl がこの系の核形成剤として有用であることが記載されており、核形成剤以外にも、結晶の白色化を助ける Ta_2O_5 、フラックスとしての P_2O_5 、 B_2O_3 、更には清澄剤としての As_2O_3 など各種の添加剤についても述べられている。

本発明に係る結晶化ガラスと上記刊行物における本質的な相違点は、本発明の結晶化ガラスは刊行物のように核形成剤は含まれていないことである。核形成剤を含ませると、本発明が目的とする室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲における熱膨張係数を $-0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 未満とすることはできず、しかも1)コストの上昇をもたすとともに、2)溶融温度を上昇させる、3)バッチ溶融中の弾力が大きい、4)均一溶融に時間がかかる、などの製造上の問題が起こる。

本発明の主結晶相である β -石英固溶体もしくは亜鉛ペタライト固溶体の結晶相における割合は、70%以上が好ましく、それ以外の副生相は好ましくは30%以下更に好ましくは20%以下に

(6)

好ましくは15%以下である。また、ガラス相は結晶相ではないがやはり少ない方がよく、好ましくは40%以下更に好ましくは50%以下更に好ましくは20%以下である。さらに、亜鉛ベタライトより β -石英の方が低熱膨張性であるので、好ましくは β -石英は60%以上更に好ましくは70%以上更に好ましくは80%以上である。以上のように、核形成剤を含ませない結晶相とすることにより、 $-0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 未満の熱膨張性が達成されるが、さらに $-1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下を達成するために、 ZnO 20~31%、 Al_2O_3 14~24%、及び SiO_2 48~66%とし、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$ の重量比を0.45~1.2にするのが望ましい。

本発明の低熱膨張性セラミックスは、 $-0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 未満の熱膨張性を得る目的から、以上のように核形成剤は含ませないが、原料等の選択により不可避免的に混入する不純物等を全く排除するわけではなく、物性に悪影響を及ぼさない範囲でこれを許容する。ただし以下のものは除く。

(7)

保持は特に必要ではなく、結晶化温度への昇温も $10 \sim 30^\circ\text{C} / \text{min}$ 以上であつてもかまわない。従つて、使用する加熱方法や炉の制限も緩やかであり、連続式のヤルン炉やトンネル炉、バーナー炉などが使えるようになり、大規模生産性の向上が見込まれる。結晶化条件は組成等によつても異なるが、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ であり、低温度は長時間を要し、高温では短時間でよい。例えば 800°C 付近では、8~48時間であるのに対して、 950°C 近くでは1時間あるいはそれ以下であつても十分に結晶化する。 950°C 以上あるいはそれ以下であつても長時間すぎると熱膨張の大きな結晶(例えばガーナイト)が生成するので好ましくない。

本発明の低熱膨張性セラミックスの製造法については、まず親ガラスを形成させ、これを結晶化するものであるが、親ガラスの形成法については特にこれを限定するものではないが、高温で各組成が均一に混ざるまで溶解し、これを急冷してガラスを得る方法が最も一般的である。この際には ZnO 成分が昇華し易いため、あまり高温での加熱

1) アルカリ金属及びアルカリ土類金属。これは誘電的性質に悪影響を及ぼし、また熱膨張係数が大きくなる傾向を示す。

2) 酸化チタン。これは熱膨張係数に悪影響を及ぼす結晶核ガーナイトを生成し易い。

3) 酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、貴金属。これは核形成剤として働く。

本発明の低熱膨張性セラミックスの負の熱膨張特性以外の長点として、結晶化工程の簡略化が挙げられる。すなわち、通常の結晶化ガラスの結晶化工程では以下のような加熱処理による。まず結晶核の形成温度まで昇温後、結晶核形成に十分な時間を保持し、その後結晶化温度までゆっくり昇温し結晶化に十分な時間を保持する。この際には、結晶核の形成や結晶の成長が温度の影響を非常に受け易い為、厳密な温度管理を必要とする。例えば、核形成温度では $\pm 5 \sim 10^\circ\text{C}$ の範囲にある必要があり、結晶化温度への昇温は $1 \sim 3^\circ\text{C} / \text{min}$ ぐらいが通常である。ところが本発明の低熱膨張性セラミックスを製造するには、核形成温度での

(8)

溶解や長すぎる溶解は好ましくない。特に高温での加熱は ZnO 成分の変動が激しいので、好ましくは 1800°C 以下更に好ましくは 1780°C 以下更に好ましくは 1750°C 以下とする。また、冷却条件は特に 950°C までを急速に急冷することにより副生相の生成が抑えられ、好ましくは20分以上更に好ましくは15分以内で好ましくは10分以内である。 800°C 未満の冷却条件は親ガラスの結晶化にはほとんど影響を与えないが、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲は結晶化条件に準じた注意が必要である。

次に、本発明の半導体封止材用充填材(以下、単に充填材という)について説明する。

本発明の充填材は、以上に述べた低熱膨張性セラミックスのより大きなパルクをそのまま、あるいは粒度や粒子形状を調整して用いる。粉砕、造粒、分級、篩分等は必要に応じて結晶化の前またはその両者で行なり。

粒子形状は通常の破砕形状以外に、球状、楕圓状、鱗片状など様々なものを用いることができる。

これらは溶融したガラスの粘度や強度を調節してノズルから噴き飛ばしたり、ガラスや原料を火炎、プラズマ炎、アーク等の高温帯を通過させたり、あるいは溶融物を双ローラー上に落下させてすばやく押しつぶすなどの手法により得ることができ、アスペクト比を変化させることもできる。

これらの形状の粒子は各々その目的によつて使い分け、もちろん混合して用いてもよい。すなわち、封止材として、より高い流動性が、特に樹脂組成物に求められている場合には、長径径比の平均値が1~1.5好ましくは1~1.4倍に好ましくは1~1.3である球状粉末を混合することが好ましく、また、リードピン曲げ時の樹脂クラックを防止するために、曲げ強度や曲げ弾性等の機械的強度の高い樹脂組成物が必要な場合には、繊維状の粉末を加えることが好ましく、さらには、機械的強度と共に耐湿信頼性を更に高めたい場合には、鱗片状の粉末を併用することが好ましい。繊維状充填材の直径は、0.01~1.5 μm 好ましくは0.05~1.0 μm 倍に好ましくは0.1~5 μm で

(11)

性の低いもの、樹脂中300℃以下で不安定なものなどは好ましくない。その他は特に限定するものではなく要求される封止材の特性に応じて併用すれば、それに応じた種々の効果をあげることができる。すなわち、より高熱伝導化したい場合には、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、サイロン、シリコンオキシナイトライドなどの高熱伝導性粉末と併用すればよく、また、低熱膨張性が重要であれば、溶融シリカ、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニアガラスなどと併用すればよい。さらには、現在、入手の容易さやコストの点からしばしば用いられている石英粉末などに本発明の充填材を加えることにより低熱膨張力化改質剤として機能する。

本発明の充填材の最大粒径としては、小さいほど成型時における素子表面の配線、パッシベーション膜、ボンディングワイヤ等に傷をつけたり破損をさせたりすることが少なくなるが、トランスフォーマー成型時のゲート結りを考慮した最大粒径は、500 μm 以下好ましくは149 μm 以下に好ま

(13)

であり、長さは0.5~500 μm 好ましくは1~150 μm 倍に好ましくは3~75 μm である。鱗片状充填材の厚みとしては、0.01~1.0 μm 好ましくは0.03~5 μm 倍に好ましくは0.05~3 μm であり、アスペクト比は、5以上好ましくは8以上に好ましくは10以上である。

これらの繊維状及び鱗片状の粉末の充填剤の割合は、0~70%好ましくは0~50%特に好ましくは0~30%である。70%を超えると素子表面や素子保護膜を傷つけたり、ボンディングワイヤの変形や切断をおこしたり、さらには、成形異方性が大きくなって局部的に大きな応力が発生したりして、かえって耐熱衝撃性や耐湿信頼性の低下、粒度分布の調整困難、流動性の低下、成形時のバリの増加、気泡の巻き込みなどの欠点があられるようになる。

本発明の充填材は、他の充填剤(材)との併用も可能であるが、その際に水溶性や著しい吸湿性を示すもの、アルカリや塩素、液酸イオンをはじめとしたイオン性溶出物を生じやすいもの、絶縁

(12)

しくは74 μm 以下である。なお、ダイボンディング接合用や銅箔接合用には、44 μm 以下さらに必要により20 μm 以下とすることにより、平滑性と接合性を向上させた樹脂組成物とすることができる。

また、本発明の充填材の平均粒径としては、0.3~100 μm 好ましくは1~70 μm さらには0.3~3~50 μm であり、また、粒度分布としては、ボールミル、振動ミル、ブライター、ローラーミル、ジェットミル、ロータリッシャー等による粉砕品をそのまま篩で粗粒子を除去したり必要に応じて分級したものでよいが、好ましくは、RRS 粒度線図において最大粒径からの累積重量百分の10~30%の1点と70~90%の1点とを結んだ直線の勾配が1.1以下に好ましくは0.95以下である。勾配が1.1以下に0.95以下であること、成形時のバリの発生が少ないのでバリ取り工程の自動化が容易となる。さらには、流動性が良好でかつ成形物への気泡の巻き込みも少ないため、充填材をより高充填することにより、

(14)

一般と低熱膨張性、耐熱衝撃性及び耐湿信頼性を高めることができ、しかもピンホール等に起因する電気絶縁不良等を抑制することができる。

ここで RRS 粒度線図とは、Rosin - Rammler の式に従う粒度分布を表わす粒度線図のことである。

$$R(Dp) = 1 - \exp(-b(Dp)^n)$$

(但し、式中 $R(Dp)$ は最大粒径から粒径 Dp までの累積重量率、 Dp は粒径、 b 及び n は定数である)

RRS 粒度線図における勾配とは、RRS 粒度線図の最大粒径からの累積重量率が $10 \sim 30$ 名の 1 点と $70 \sim 90$ 名の 1 点とを結んだ直線で代表される Rosin - Rammler の式の n 値のことをいう。なお、実際の粒度測定において、最大粒径からの累積重量率の $10 \sim 30$ 名の範囲の 1 点と $70 \sim 90$ 名の範囲の 1 点を結ぶ直線が 2 本以上引き得る場合には、これらの直線のうちで最小の勾配で代表させることとする。

(15)

の含有率が 20% 未満であること、樹脂組成物の成形性は優れるが、熱応力が大きく耐熱衝撃性及び耐湿信頼性が低下する。一方、97% を超えると、樹脂組成物の成形性、及び/又は硬化特性が低下する。

本発明の充填材が使用される樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、ポリビスマレイミド、ジアリルフタレート樹脂、フツ素樹脂、EPX 樹脂（メタルペンタンポリマー（「三井石油化学社製商品名」））、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、66-ナイロン及び MXD-ナイロン等のポリアミド、ポリブチレンテラフタレート及びポリエチレンテラフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポ

さらに、本発明の充填材の比表面積としては、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であればよいが好ましくは $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下特に $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、充填材が嵩ばるため充填材の混合に長時間を要しエポキシ樹脂が硬化して成形性が低下するか、または高充填することができなくなつて無伝導性及び耐熱衝撃性が低下し高熱膨張化する。

本発明の充填材に含まれるイオン性不純物としては、 $\text{Fe}^{++} 5000 \text{ ppm}$ 以下、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属の合計量 100 ppm 以下、 Cl^- 50 ppm 以下であり、好ましくは $\text{Fe}^{++} 1000 \text{ ppm}$ 以下、アルカリ金属の合計量 30 ppm 以下、 Cl^- 20 ppm 以下、特に好ましくは $\text{Fe}^{++} 100 \text{ ppm}$ 以下、アルカリ金属の合計量 10 ppm 以下、 Cl^- 10 ppm 以下である。特に Na^+ が 100 ppm を超えたり Cl^- が 50 ppm を超えたりすると耐湿信頼性が劣る。

本発明の充填材の樹脂組成物中の含有率は、重量割合で、20~97% 好ましくは 30~95% 特に好ましくは 40~90% である。樹脂充填材

(16)

リフエニレンエーテルポリアリレート、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ABS 樹脂、AAS（アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン）樹脂、ABS（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム・スチレン）樹脂等が挙げられるが、特にエポキシ樹脂、BT 樹脂（三菱瓦斯化学社製商品名）等のポリアミノビスマレイミド、ポリフェニレンスルフィド等が好ましい。耐熱衝撃性を高めるために、アクリルゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、シリコンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリブタジエン等のゴム成分をこれら樹脂中に含有させることもできる。

本発明の充填材を使用した樹脂組成物には、必要に応じて、2, 4-ジヒドロキシノ-6-メチルアミノ-8-トリブチル、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール

ール等のイミダザール誘導体、弗化ホウ素の各種アミン錯体、トリスジメチルアミノメチルフェノール、1, 8-シアザ、ピシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン化合物、ジシアジアミド、アジピン酸ヒドラジド等の含窒素化合物(促進)剤、フェノールボラツク、クレゾールノボラツク等のフェノール系硬化剤、無水アトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン、ビス(ジフェニルホスフィン)メタン等の有機ホスフィン系硬化(促進)剤、白金化合物等の重合触媒、カルナウバワツクス、モンタナワツクス、ポリエステルオリゴマー、シリコン油、低分子量ポリエチレン、パラフィン、直鎖脂肪族の金属塩、酸アミド、エステル等の滑剤・脂剤、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、

(19)

チルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ジタミルフェニルオキシセテートチタネート、ビス(ジタミルパイロホスファート)オキシセテートチタネート、イソプロピルトリゲシルベンゼンシルホニルチタネート等のチタン系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等を配合することができる。なお、カップリング剤はインテグラルブレンドでもよいが、前もつて本発明の充填材と混合・熱処理しておいた方が耐衝撃性が向上する。

本発明の充填材を含有する樹脂組成物は、前記に示した各成分の所定量をヘンセルミキサー等により充分混合後、ロール、パンバリーミキサー、ニーダー、らいかい機、アジホモミキサー、2軸押出機、1軸押出機等の混練手段により加熱混練して製造することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する

(21)

1. 3. 5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェノール)ブタン、ジステアリルチオジプロピオネート、トリニルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト等の安定剤、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-*tert*-ブチルフェニルサリチレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等の光安定剤、ベンガラ、カーボンブラック等の着色剤、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、トリフェニルメチル、水和アルミナ、フェロセン、ホスファゼン、ヘキサプロモベンゼン、テトラプロモフタル酸無水物、トリクレジルホスファイト、テトラプロモビスフェノール、異素化エポキシ誘導体等の難燃剤、ピニルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -クレイドプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β - β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エ

(20)

が、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。使用した原料はいずれも試薬等級で、 Al_2O_3 については1,450°Cで72時間仮焼して高純度化し粉碎して用いた。すべて純度は99.9%以上であつた。

実施例1~6、比較例1~8

第1表に示す各組成になるようにボールミルで粉碎混合し、この原料100gを各々白金坩堝に入れ、電気炉で加熱溶解した。溶解温度は1620°C、溶解時間は10分とした。これを複製水冷却ジャケット上に流し出して急冷し、すぐに600°Cのブール炉に入れて徐冷した。次に各試料から4mm ϕ X 10mmの熱膨張測定用試片を切り出してこれを第1表に示す各条件で結晶化した。結晶化後の各試料について、次の物性を測定した。結果を第1表に示す。

1) 熱膨張係数

理化学電機社製サーモフレックス熱膨張計を用い、石英ガラス管を標準試片として使用して、室温~300°Cの熱膨張係数を測定した。

(22)

2) 粉末X線回折

メノウ乳鉢で粉砕した試料と内部標準として金属Siを4:1の重量比で混合して測定した。生成相はCuKa 2 θ 20 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ の回折線図形より同定し、結晶化度は β -石英固溶体の(100)面の回折線強度($I_{(100)}$)と金属Siの(111)面のそれ($I_{(111)}$)を測定して両者の比($I_{(100)} / I_{(111)}$)とした。

3) 電気伝導度

粉砕した試料をイオン交換水と1:10の重量比で混合後、密封テフロン容器に入れて120 $^{\circ}$ で20時間加熱して抽出した上澄み液について電気伝導度を測定した。

(23)

表 1

種 別	架 橋 例								比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8		
組	SiO ₂	57.6	60.9	56.3	60.1	59.0	54.0	62.2	49.0	58.5	57.1	54.6	61.6	57.6	50.0	
	Al ₂ O ₃	17.1	14.1	16.2	19.7	18.8	23.0	17.0	28.5	25.0	16.9	19.6	18.0	17.1	13.0	
	ZnO	25.3	25.0	27.5	20.2	22.2	23.0	15.0	26.0	16.5	25.0	24.7	18.0	25.3	37.0	
成	TiO ₂										1.0					
	ZrO ₂												1.2			
	HfO ₂												1.2			
(重 質 系)	SnO										1.0					
	Pd										0.1					
	AgCl							0.2								
Al ₂ O ₃								0.6								
								5.0								
	Ta ₂ O ₅															
Al ₂ O ₃ /ZnO 結晶化条件 (°C×時間)	0.676	0.564	0.589	0.961	0.843	1.000	1.133	1.096	1.515	0.668	0.794	1.000	0.676	0.351		
	750×1	700×0.1	920×0.5	900×1	880×2	750×4	950×2	750×1		775×2	800×2	750×1	750×1	750×1		
	870×4	900×2		880×6		850×6		870×4		875×4	900×2	1100×1	950×1			
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	ρ-石英	-2.15	-1.81	-1.65	-1.76	-1.52	-1.59	2.17	1.95	2.66	2.78	0.79	0.86	3.56	1.99	
	ρ-石英															
	ρ-石英															
X線回折相	ρ-石英															
	ρ-石英															
	ρ-石英															
電気伝導率 (μS/cm)	ρ-石英	3.3	2.7	4.2	3.9	4.4	4.6	19.0	21.8	5.3	6.1	15.0	4.9	6.5	7.9	
	ρ-石英															
	ρ-石英															

(24)

実施例 1～6 はいずれも負の熱膨張性を示すとともに電気伝導度も比較的低い値を示している。また、実施例 3、5、6 では結晶化条件も一段階かつ比較的短時間でこれを達成できた。

これに対し、比較例 1～8 は、いずれも $0.70 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上の熱膨張係数を示しており、比較例 1、2 及び 5 では電気伝導度が大きく、イオン性不純物含量が多いことを示している。比較例 1 では十分に低熱膨張化せず、比較例 2 とは組成が不適当でガーナイトが生成し熱膨張係数が大きくなっており、比較例 7 は結晶化条件が不適当で β -石英が生成していないためやはり小さな熱膨張係数は得られていない。一方、比較例 4～6 は、各々核形成剤である TiO_2 や貴金属を含んでいる点や、アルカリ金属やアルカリ土類金属を有効量以上に含んでいるため、低熱膨張化していない。

実施例 7～12、比較例 9～13

実施例 1～6 及び比較例 1～3 で用いた各試料及び SiO_2 、 Al_2O_3 のみ（それぞれ比較例 12、

13 とする）を粉砕して、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ （シーラス社製 Granulometer モデル 715 型による）、 $\text{RRS} - \eta = 0.7$ に調製して充填材とし、以下の封止材を作製した。すなわち、重量割合で、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量 215）150 部、臭素化クレゾールノボラックエポキシ樹脂（フェノール当量 107）87 部から成る樹脂組成物に充填材（60 体積部、溶融シリカ換算 73.5 重量部）、三酸化アンチモン 5.6 部、カーボンブラック 3 部、カルナバックス 4.4 部、及び硬化促進剤として 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール 2.5 部、テグリシロキサンプロピルトリメトキシラン 5 部、をミキシングロールで混練後、粉砕して封止材とした。これらの樹脂組成物を次に示す評価試験を実施した。その結果を第 2 表に示す。

(1) 流動性（スバイラルフロー）

JSMI 規格に準じた金型を使用し、成形温度 170°C 、成形圧力 70 kg/cm^2 で測定した。この値は大きいほど成形性が優れていることを

(25)

示す。

(2) バリ

2, 5, 10, 30 μm の所定厚みのスリットを持つ金型を用い成形温度 170°C 、成形圧力 70 kg/cm^2 で流動長を測定し、その最大値を示した。

(3) 耐熱衝撃性（耐 T/8 性）

アイランドサイズ $4 \times 7.5 \text{ mm}$ の 16 ビンリードフレームを各組成物によりトランスファー成形し、その 16 ビン DIP 造形成体を -196°C の液体と 260°C の液体に 30 秒ずつ浸漬を 200 回繰り返して、25 個以上の成形体表面にクラックが発生するまでの回数を求めた。試料個数は 50 個である。

(4) 耐湿信頼性

アルミニウム配線を有する 16 ビンモニター IC をトランスファー成形し硬化後 260°C のハンダ浴に 10 秒間浸漬したのち 120°C 、2 気圧の水蒸気中で 10 V 印加してアルミニウム配線のオープン不良率（断線率）とリーク不良

(27)

(26)

率（アルミニウム層間の漏れ電流値が 10 nA 以上になつた率）との和が 50 μ 以上になるまでの時間を求めた。試料個数は 20 個である。

(5) ビエソ応力

ビエソ素子を取り付けた 16 ビンモニター IC を温度 170°C で成形後、 175°C 、12 時間の硬化を行ない、室温で歪抗値を測定し、初期値との差より求めた。試料個数は 15 個である。この値が小さい程、発生した熱応力が小さいことを示す。

(28)

第 2 表

種 別	充填材	スパイラルフロ ー (mm)	バリ (mm) ←0.7mm→	耐熱衝撃性 (回)	耐屈曲性 (時間)	ビエゾ応力 (kg/mm ²)
実施例	7 実施例 1	83	3.5	198	102	27.92
	8 # 2	86	4.0	187	100	28.36
	9 # 3	84	4.0	176	105	29.43
	10 # 4	81	3.5	163	98	29.24
	11 # 5	85	4.5	151	101	30.80
	12 # 6	80	3.0	145	96	31.01
比較例	9 比較例 1	81	5.0	92	85	38.54
	10 # 2	79	4.0	62	82	36.73
	11 # 3	83	5.0	51	77	37.57
	12 SiO ₂	82	4.5	99	101	33.86
	13 Al ₂ O ₃	78	5.5	45	68	38.65

(29)

実施例 7～12 は従来技術を用いた比較例 12 に比べて成形性を示すスパイラルフローやバリ、あるいは耐屈曲性においてはあまり差はないものの、耐熱衝撃性やビエゾ応力には優れていることがわかる。これに対し、比較例 9～11 及び 13 は、いずれも耐熱衝撃性やビエゾ応力値で従来技術（比較例 12）に劣り、半導体封止材用充填材として十分なものではないことがわかる。

（発明の効果）

本発明は、大きな負の熱膨張係数を持ち、本質的にアルカリ金属やアルカリ土類金属及び高価な貴金属元素等を含むことなく、比較的容易に製造できる低熱膨張性セラミックスである。また、これを用いた封止材は、従来技術に比べて耐熱衝撃性に優れ、封止時に発生する熱応力を低減する一方、半田浸漬後の耐屈曲性も確保されているなど、優れた特性を示すものである。

特許出願人 電気化学工業株式会社